

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-164590

(43)Date of publication of application : 21.07.1987

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 61-007384

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.01.1986

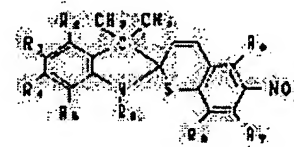
(72)Inventor : ASAI NOBUTOSHI
TAMURA SHINICHIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance productivity and to enlarge recording capacity, by providing a thermal recording layer containing a spiropirane compound on a support and changing the reflectivity of a recording pit in a large number of stages of three or more corresponding to a laser output.

CONSTITUTION: A benzothiopyrane type spiropirane compound represented by formula (wherein R1 is a 1W20C alkyl group, R2, R3, R4 and R5 are a hydrogen atom, a 1W5C alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, a nitro group or a dimethylamino group and R6, R7 and R8 are a hydrogen atom, a 1W5C alkyl group, an alkoxy group or a halogen atom is dissolved in a solvent along with a polymer binder to prepare a solvent solution which is, in turn, applied to a substrate to obtain an optical recording medium having an optical recording layer formed thereto. As the substrate, there are a glass substrate, a polycarbonate substrate, an acrylic resin substrate and an aluminum substrate, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-164590

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月21日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

7447-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭61-7384

⑰ 出 願 昭61(1986)1月17日

⑱ 発 明 者 浅 井 伸 利 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 発 明 者 田 村 真 一 郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑳ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
㉑ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外1名

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

スピロピラン系化合物を記録材料として含み、記録ビットの反射率がレーザ出力に応じて少なくとも3以上の多数段階に変化することを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、いわゆる光ディスクに代表される光記録媒体に関するものであり、詳細には記録容量を飛躍的に増大させることが可能な新規な光記録媒体に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、光記録媒体の記録材料としてレーザ出力に応じて反射率が段階的に変化するスピロピ

ラン系化合物の如きフォトクロミック材料を用いることにより、

3値以上の多値記録を可能とし、記録容量の極めて大きな光記録媒体を提供しようとするものである。

(従来の技術)

光記録方式は、非接触で記録・再生ができ取り扱いが容易であること、密、ホコリ等に強いこと、等の特徴を有し、特に磁気記録方式等と比べて記録容量が数十倍から数百倍大きいという利点を有することから、コード記憶やイメージ情報等の大容量ファイルへの活用が期待されている。

かかる状況から、光記録媒体の記録容量を増大させる技術が盛んに研究されており、多値またはアナログ記録の研究もその一つである。

一般に、光記録媒体では、情報信号を記録ビットの有無により1、0のデジタル信号として記録する、いわゆる2値記録が行われている。また、光記録媒体に用いられている半導体レーザ光は、

媒体上で直径1 μ m程度にしか絞れない。したがって、上記光記録媒体の記録密度は、このスポット径で決まっていた。これに対して、上記記録ビットに3値以上の情報を書き込むことができれば、ビット数を同一としても、記録容量を飛躍的に増大することができるものと考えられる。

この場合、例えば記録ビットの反射率を段階的に変える等、各記録ビットに3値以上の光学的状態をとらせる必要がある。

従来の光記録媒体に用いられる記録材料としては、金属薄膜や有機色素膜、さらにはカルコゲナイド等の相変化膜、光磁気記録用の磁性膜等があるが、金属薄膜や有機色素膜はレーザー照射によって穴を形成するものであり、穴の形状をレーザー出力で制御して反射率を段階的に変化させることは難しい。また、相変化膜や光磁気記録用の磁性膜についても、膜が2つの状態しかとり得ないので、やはりレーザー出力等で反射率を制御するのは難しい。

そこで、フォトケミカルホールバーニング(P

H B) を利用した光記録方式や、光記録層の多層化による多値記録方式等が提案され検討されているが、いずれもまだ研究段階であって、例えばP H Bを利用した光記録方式では、光記録媒体を低温状態に保つ必要がある等、実用化するにあたって大きな問題を残している。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、従来の光記録媒体では、記録ビットの反射率等を段階的に制御することは難しく、記録容量にも自ずと限界があるのが実情であった。

そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであって、各記録ビットに3値以上の情報を書き込むことが可能で、極めて大きな記録容量を有する光記録媒体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

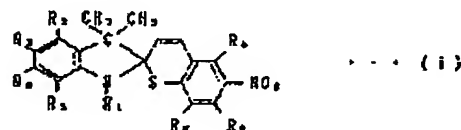
本発明者等は、多値あるいはアナログ記録が可能な光記録媒体を開発せんものと長期に亘り鋭意

研究を重ねた結果、スピロピラン系化合物の染色状態はレーザー出力によって制御することができ、したがってこのスピロピラン系化合物を記録材料とすることにより、記録ビットの反射率を段階的に制御することができるとの知見を得るに至った。

本発明の光記録媒体は、このような知見に基づいて完成されたものであって、スピロピラン系化合物を記録材料として含み、記録ビットの反射率がレーザー出力に応じて少なくとも3以上の多段階に変化することを特徴とするものである。

本発明で記録材料として使用されるスピロピラン系化合物としては、ピラン骨格を有するベンゾピラン系スピロピラン化合物やチオピラン骨格を有するベンゾチオピラン系スピロピラン化合物等が使用可能であるが、レーザー出力に応じて反射率になるべく直線的に変化するものを選択して用いることが好ましく、また変換率のなるべく大きなものを用いることが好ましい。

具体的には、次の一般式(1)で示されるベンゾチオピラン系スピロピランが挙げられる。



(式中、 R_1 は炭素数1~20のアルキル基であり、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはジメチルアミノ基の何れかを表し、 R_6 、 R_7 及び R_8 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基またはハロゲン原子の何れかを表す。)

上記ベンゾチオピラン系スピロピランは、紫外光の照射により安定に染色し、レーザー光の照射による発熱により染色状態に消色する。また、この染色の場合は、照射するレーザー光の出力により中間段階に変化させることができる。したがって、上記スピロピラン系化合物を用いることにより、多値記録あるいはアナログ記録が可能となる。さらに、上記染色あるいは消色は、紫外光の照射やレーザー光の照射によって可逆的にコントロール可

能であることから、消去可能な光記録媒体とすることができ、繰り返し使用することができる。

本発明の光記録媒体においては、上述のスビロピラン系化合物を高分子バインダとともに溶液に溶解し、基板に塗布することにより光記録層が形成される。

ここで、光記録媒体は、通常の光ディスクとして用いられるので、基板としてはガラス基板やポリカーボネート樹脂基板、アクリル樹脂基板、アルミニウム基板、シリコン基板等の剛性を有する基板が用いられる。また、高分子バインダとしては、前記スビロピラン系化合物との相溶性が良く、かつフィルム形成性の優れたものであればよく、例示すればポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、フェノール樹脂、

媒材の何れであってもよく、また基板上に上記の光記録層の他に、必要に応じて高屈折率層や反射層等を設け、反射型の光記録媒体としてもよい。

〔作用〕

本発明の光記録媒体の記録材料として用いられるスビロピラン系化合物は、レーザ光の出力に応じて発色状態にあるものと消色状態にあるものの比率が変わり、したがって、これを含む光記録層の反射率は上記比率に対応して段階的に変化する。

この光記録層の段階的な変化を利用して、一つの記録ビットに3値以上の情報を記録する。

〔実施例〕

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

まず、ベンゾチオピラン系スビロピランを記録材料とする光記録媒体を作製した。この光記録媒体は、第1図に示すようなもので、ガラス基板(1)、高屈折率層(2)、光記録層(3)、反射層(4)から構成

フェノキシ樹脂等がある。このうち、塩素系の高分子バインダの方が、発色後の安定性が良好となるために望ましい。

塗布するに際して使用される溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、さらにはベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム等の各種汎用溶媒及びこれらの混合溶媒が挙げられる。

また、塗布方法としては、通常の手法が用いられ、例えばスピンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ディッピング法等が挙げられるが、なかでも得られる塗膜の均一性に優れることからスピンコート法が好適である。

本発明の光記録媒体は、片面記録媒体、両面記

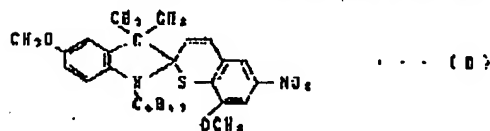
される反射型光記録媒体である。

上記高屈折率層(2)は、2n5濃着膜で、膜厚は85nmである。

上記反射層(4)は、Ag濃着膜で、膜厚は150nmである。

上記光記録層は、ベンゾチオピラン系スビロピラン(5'-メトキシ-1'-n-ヘキシル-3',3'-ジメチル-8-ニトロ-8-メトキシスビロ(2H-1-ベンゾチオピラン-2,2'-インドリル))と塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体(電気化学工業社製、商品名デンカビニルは1000W)とを重量比1:2で混合したもので、スピンコート法により形成した。膜厚は700nmである。

使用したベンゾチオピラン系スビロピランの構造は下記の一般式(1)で示されるものである。



上述の構造の光記録媒体を作製した後、この記

記録体にマイクロオーダーに絞った半導体レーザー光を照射して照射領域の反射率の変化を測定した。

先ず、上記光記録媒体に対して、500W高圧水銀燈の光をフィルタ（真空蒸製、ガラスフィルタUV350）を通して得られる紫外光を照射し、全面を発色させた。なお、紫外光の照射量は、20mJ/cm²の強さで照射時間約1分とした。

次に、この全面発色した光記録媒体に、波長780nmの半導体レーザーを開口数(N.A.)0.4の対物レンズで直径約2μmに絞り、パルス照射してレーザー記録を行った。レーザー出力は照射面上で1.5~10mWまで変化させた。また、パルス幅は1.8μsとした。

上記レーザー出力の増減に伴う光記録媒体の反射率の変化の様子を第2図に示す。この反射率の変化は、上記レーザー記録前の光記録媒体の反射率に対して記録後の反射率がどのくらい変化したかを示すものである。

この第2図に示すように、レーザー出力の増加に伴う光記録媒体の反射率変化が徐々に高くなり、

い。

また、上記スピロピラン系化合物の発色あるいは消色は、可逆的であるので、消色可能な光記録媒体とすることができ、例えば磁気記録媒体等と同様に繰り返し使用することが可能となる。

さらに、本発明の光記録媒体は、従来広く用いられている塗布技術により記録層を形成することができるので、生産性や製造コスト等の点でも実用性が高いと見える。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を適用した光記録媒体の構成例を示す断面拡大断面図である。

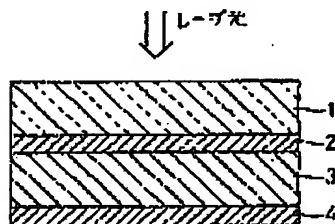
第2図は記録材料としてベンゾテオスピラン系スピロピランを用いた光記録媒体の反射率変化のレーザー出力依存性を示す特性図である。

この例ではレーザー出力により反射率変化の値が0~45%まで制御できることがわかった。

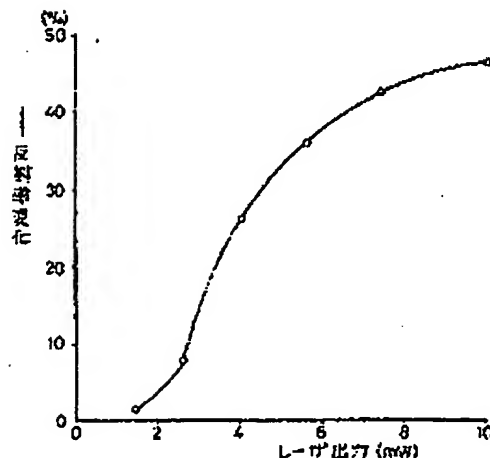
したがって、上記反射率の変化をそのまま利用して各記録ビットにアナログ的な情報を記録したり、あるいは例えば反射率0%、10%、20%、30%、40%の状態を利用して5段階（5ビット）の情報を1ビットに書き込む等、アナログ記録または多値記録が可能である。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明の光記録媒体では、記録材料としてスピロピラン系化合物を用い、このスピロピラン系化合物の発色状態を制御することにより反射率が多数段階に変化するようにしているため、3値以上の多値記録、さらにはアナログ記録が可能となり、記録容量を飛躍的に増大することが可能である。この場合、上記反射率の変化はレーザー出力を制御することにより容易にコントロールすることができ、記録再生装置も簡単なもので済み、使用条件に制約もな



光記録媒体の断面図
第1図



反射率変化のレーザー出力依存性
第2図

特許出願人 ソニー株式会社
代理人 弁護士 小池 晃
同 田村 康一